

Die Verbindung ist sehr sauerstoff-empfindlich. Öffnet man eine mit  $(\text{CH}_2)_5\text{AsH}$  gefüllte Ampulle an der Luft, so setzt sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und unter Aufsieden des Arsins eine ziemlich heftige Reaktion mit dem Sauerstoff der Luft ein, wobei sich nach anfänglicher Trübung der wasserklaren Flüssigkeit binnen kurzem ein weißer, fester, ätherunlöslicher Körper ausscheidet, der als Pentamethylenarsinsäure  $(\text{CH}_2)_5\text{AsOOH}$  identifiziert werden konnte (Äquivalentgewicht gef. 177,3, ber. 177,9) :



Ebenso leicht erfolgt die Oxydation mit *Jod*. Zertümmt man eine mit  $(\text{CH}_2)_5\text{AsH}$  gefüllte Ampulle in Stickstoffatmosphäre bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Äther und titriert die so gewonnene klare, ätherische Lösung unter Röhren und Luftabschluß mit einer ätherischen  $\text{J}_2$ -Lösung bis zur bleibenden Braunfärbung, so stellt man einen Verbrauch von 1 Mol  $\text{J}_2$  (gefunden: 0,98 Mol) je Mol  $(\text{CH}_2)_5\text{AsH}$  fest, was für eine Reaktion nach

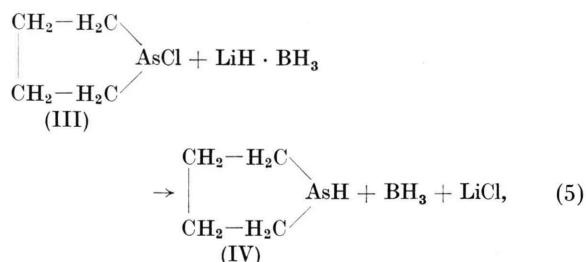


spricht. Zur Isolierung des gebildeten Pentamethylenarsen(III)-jodids  $(\text{CH}_2)_5\text{AsJ}$  wurde die ätherische Lösung vom Äther befreit und der dabei verbliebene Rückstand durch Erhitzen im Hochvakuum destilliert. Hierbei ging bei  $50^\circ\text{C}$  (Badtemperatur  $100^\circ\text{C}$ ) eine rotbraune Flüssigkeit über, die beim Kühlen mit Eis zu dunkelroten Kristallen vom Schmp.  $27^\circ\text{C}$  erstarrte. Bei nochmaliger Destillation im Hochvakuum blieb der Schmelzpunkt von  $27^\circ\text{C}$  erhalten. Der Judgehalt der Verbindung (gef. 46,3% J) entsprach dem eines Pentamethylenarsen(III)-jodids  $(\text{CH}_2)_5\text{AsJ}$  (ber. 46,7% J).

## 2. Das Arso-Pyrrolidin $(\text{CH}_2)_4\text{AsH}$

Taut man eine bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eingefrorene ätherische Lösung von Tetramethylenarsen(III)-chlorid  $(\text{CH}_2)_4\text{AsCl}$  (III) und Lithiumboranat (Molverhältnis  $\text{C}_4\text{H}_8\text{AsCl} : \text{LiBH}_4 \approx 1 : 1^{1/2}$ ) im Hochvakuum langsam auf, so setzt bei ca.  $-60^\circ\text{C}$  eine an der Ausscheidung von Lithiumchlorid und Entwicklung von Diboran erkennbare Reaktion ein, die nach kurzer Zeit beendet ist. Zieht man bei  $-50^\circ\text{C}$  im Hochvakuum den Äther ab und unterwirft den ver-

bleibenden Rückstand unter Erwärmung auf Zimmertemperatur einer fraktionierten Kondensation (1. Vorlage:  $-50^\circ\text{C}$ , 2. Vorlage:  $-196^\circ\text{C}$ ), so schlägt sich in der 1. Vorlage ein kristalliner, bei Entfernung des Kühlbades zu einer farblosen, wasserklaren Flüssigkeit schmelzender Körper nieder, während sich im ätherischen Kondensat der 2. Vorlage 1 Mol  $\text{BH}_3$  (gefunden: 0,97 Mol) je Mol  $\text{C}_4\text{H}_8\text{AsCl}$  vorfindet. Die Rückbestimmung des nicht umgesetzten Lithiumboranats im Fraktionier-Rückstand ergibt einen Verbrauch von 1 Mol  $\text{LiBH}_4$  (gefunden: 0,97 Mol). Daraus folgt die Reaktionsgleichung



wonach sich das in der Literatur bisher noch nicht beschriebene Tetramethylen-arsin  $(\text{CH}_2)_4\text{AsH}$  (IV), das Arsen-Homologe des Pyrrolidins  $(\text{CH}_2)_4\text{NH}$ , gebildet hat. In Übereinstimmung damit betrug der Arsengehalt der sehr sauerstoff-empfindlichen Flüssigkeit 55,3% (ber. für  $\text{C}_4\text{H}_8\text{AsH}$ : 56,7% As).

Das Arso-Pyrrolidin  $(\text{CH}_2)_4\text{AsH}$  ist thermisch instabiler als das Arso-Piperidin  $(\text{CH}_2)_5\text{AsH}$ , weshalb die Ausbeute an Reinsubstanz hier nur 55% d. Th. beträgt. Es stellt eine farblose, wasserklare, in organischen Lösungsmitteln lösliche, in Wasser unlösliche, bei  $-29^\circ\text{C}$  bis  $-28^\circ\text{C}$  schmelzende Flüssigkeit von unangenehmem, an Phosphin erinnernden Geruch dar, die außerordentlich sauerstoff-empfindlich ist und bei Luftzutritt unter sofortiger Trübung weiße Oxydationsprodukte ausscheidet. —

Für die Durchführung der in den Mitteilungen VII bis XIII wiedergegebenen Untersuchungen standen uns Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie, der BASF-Ludwigshafen und der Duisburger Kupferhütte zur Verfügung. Wir danken auch an dieser Stelle herzlich für die gewährte Unterstützung.

## Zur Struktur des $\text{Mg}_2\text{C}_3$

Von J. F. CORDES und K. WINTERSBERGER

Hauptlaboratorium  
der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A. G.,  
Ludwigshafen am Rhein

(Z. Naturforsch. 12 b, 136—137 [1957]; eingegangen am 5. Januar 1957)

Es ist bis heute nicht gelungen, die Carbide des Magnesiums —  $\text{MgC}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  — rein herzustellen.

<sup>1</sup> F. IRMANN, Helv. chim. Acta 31, 1584 [1948]; A. SCHNEIDER u. J. F. CORDES, Z. anorg. allg. Chem. 279, 94 [1955].

An den bisher erhaltenen Gemischen mit definierten und undefinierten Nebenprodukten<sup>1</sup> ist eine befriedigende Strukturanalyse praktisch nicht durchzuführen. Einige orientierende röntgenographische Untersuchungen machen für die Struktur des  $\text{MgC}_2$  gewisse Beziehungen zum  $\text{CaC}_2$  wahrscheinlich<sup>2</sup>. Recht unklar aber sind die Verhältnisse beim  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ , da unter den bekannten hydrolysierbaren Carbiden keine analog zusammengesetzten Verbindungen für Vergleichszwecke verfügbar sind. Es wurde daher versucht, aus der Natur der Hydrolyseprodukte Hinweise zu erhalten.

<sup>2</sup> H. H. FRANK, M. A. BREDIG u. K. H. KOU, Z. anorg. allg. Chem. 232, 110 [1937]; M. A. BREDIG, J. Amer. chem. Soc. 65, 1482 [1943].

Bei der Hydrolyse des  $Mg_2C_3$  entsteht bekanntlich Propin. Eine Untersuchung, ob Propin auch aus einem Gemisch solcher Carbide entstehen kann, die für sich allein Methan bzw. Acetylen bilden, verlief negativ<sup>3</sup>. Das  $Mg_2C_3$  ist daher schon als einheitliche Verbindung anzusprechen. Aus naheliegenden Gründen war man geneigt, fertig vorgebildete  $C_3$ -Gruppen mit symmetrischem Bau anzunehmen, etwa  $[C=C=C]$ <sup>4</sup>. Unter dieser Voraussetzung wäre jedoch das Auftreten des Propadiens wahrscheinlicher als das des Propins. Das Propadien konnte aber trotz verschiedener Bemühungen bisher nicht nachgewiesen werden<sup>1</sup>.

Wie wir feststellen konnten, liefert das  $Mg_2C_3$  bei der Hydrolyse neben dem Propin auch Propadien; aus verschiedenen Proben entstand bis zu etwa 20% davon. Eine Identifizierung war mit Hilfe von IR-Spektrogrammen eindeutig möglich.

Wir möchten hier nur diesen Befund festhalten.

<sup>3</sup> W. H. C. RÜGGEBERG, J. Amer. chem. Soc. **65**, 602 [1943].

<sup>4</sup> N. V. SIDGWICK, The chem. Elemt. and Comp. Oxford 1951, S. 224.

Es bleibt vorläufig offen, ob bei der Hydrolyse zunächst ausschließlich Propadien entsteht, das je nach den angewandten Bedingungen mehr oder weniger vollständig in das isomere Propin umgewandelt wird<sup>4</sup> oder ob das Propin als Primärprodukt auftritt und zu einem kleineren Teil zum Propadien isomerisiert<sup>5</sup> wird. Im letzteren Fall wären wohl gewisse Zweifel<sup>6</sup> bezüglich symmetrischer  $C_3$ -Gruppen im festen Carbid berechtigt. Schließlich könnte noch daran gedacht werden, daß beide Gase unabhängig voneinander gebildet werden, etwa dadurch, daß vom  $Mg_2C_3$  verschiedene Modifikationen nebeneinander existieren können, die für die Bildung des einen oder anderen der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe verantwortlich sind.

Für die Systematik der Carbide ist bemerkenswert, daß auch ein Kohlenwasserstoff mit kumulierten Doppelbindungen als Hydrolyseprodukt auftreten kann.

<sup>5</sup> H. KIENITZ, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 216 [1944].

<sup>6</sup> N. SCHMAHL in Ullmanns Enc. techn. Chemie, München 1954, Bd. 3, S. 82.

## BESPRECHUNGEN

**Biochemie, Physiologie und Klinik der Glutaminsäure.** Von V. KLINGMÜLLER. Verlag Editor Cantor K. G., Aulendorf 1955. 312 S. mit einigen Abb.; Preis geb. DM 32.—.

In dieser monographischen Darstellung über die Glutaminsäure und ihre biologische Bedeutung steckt sehr viel wertvolle Arbeit. Es ist nicht einfach, den Stoffwechsel einer so bedeutsamen Aminosäure darzustellen, ohne in eine Vielzahl von physiologisch-chemischen Problemen verwickelt zu werden; um so mehr weiß man es zu schätzen, daß die Bearbeitung durch KLINGMÜLLER übersichtlich und klar geworden ist. Der Rahmen wurde weit gespannt, die Literatur vollständig und kritisch berücksichtigt. Eine große Zahl von Formeln, Bildern und Tabellen erleichtert den Überblick. Wenn man von einigen relativ unbedeutenden Fehlern absieht, so ist die Darstellung auch durchwegs sehr treffend. Die Erfahrungen über die Glutaminsäure-Therapie des Coma hepaticum sind nach unseren heutigen Kenntnissen wohl etwas zu optimistisch dargestellt. Man kann das Buch allen interessierten Biochemikern und Ärzten warm empfehlen.

W. A. MÜLLER, Stuttgart.

**Der Züchter. 3. Sonderheft: Das morphologische System der Kulturtomaten.** Von CHR. O. LEHMANN, Herausgeber: H. STUBBE. Springer-Verlag, Berlin 1955. IV, 64 S. mit 81 Abb.; Preis kart. DM 15.—.

Eine Systematik der Kulturtomaten entspricht einem dringenden praktischen wie auch theoretischen Bedürfnis. CHR. O. LEHMANN hat ein solches für die Orientierung unentbehrliches System auf Grund morphologischer

Merkmale gegeben. Darüber hinaus aber bringt die Arbeit eine Fülle für den Züchtforscher wie für den Praktiker gleich interessanter Tatsachen, z. B. über Geschichte, Namen und Verbreitung der Gattung und der Untergattungen. Es folgt sodann eine Beschreibung aller Merkmale, die für die Systematik der Gattung *Lycopersicum* bedeutsam sind: Cotyledonen, Wurzel, Stengel, Blatt, Blüte, Frucht und Samen. Die Beschreibung wird durch zahlreiche treffliche Photographien, Zeichnungen und Kurven der Variationsbreite wirkungsvoll ergänzt. Da die sehr variablen Fruchtformen nicht rein visuell erfaßt werden können, wird der Fruchtformindex Breite : Höhe benutzt. Als Ausgangsformen unserer Kulturtomaten werden in Erwägung gezogen: *L. pimpenellifolium* oder *L. cerasiforme* oder eine hypothetische Urform, aus der sich beide unabhängig voneinander entwickelt haben. Die Heimat des Tomatenanbaues ist wohl Peru. Die älteste aus *L. cerasiforme* hervorgegangene Varietät dürfte *columbianum* gewesen sein. Die große Formen-Mannigfaltigkeit entstand durch Selektion weiterer Mutanten, Kreuzung und anschließende Auslese. Die systematische Züchtung begann 1830 in England und Frankreich. 1863 werden 23 Sorten, zwei Jahrzehnte später über 200 erwähnt. Insgesamt dürften bis heute 3000 Sorten im Anbau gewesen sein. Die Sortenbeschreibung ist aber meist sehr dürftig und wirtschaftliche Gesichtspunkte stehen ganz im Vordergrund. Um einen Überblick zu erhalten, ist eine Gruppierung notwendig. Verfasser bildet 5 Obergruppen mit 24 Varietäten und Provarietäten. Den Beschreibungen sind Bestimmungsschlüssel beigegeben, mit Hilfe derer es